



3

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 28 675 A 1**

51 Int. Cl. 7:
C 08 L 75/04
C 08 K 3/10
C 08 K 5/56

21 Aktenzeichen: 199 28 675.2
22 Anmeldetag: 23. 6. 1999
43 Offenlegungstag: 28. 12. 2000

DE 199 28 675 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Arlt, Andreas, 67273 Weisenheim, DE; Rodewald,
Dieter, Dr., 67059 Ludwigshafen, DE; Schupp,
Thomas, Dr., 49356 Diepholz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Verwendung von Metallsalzen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten
57 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Salzen der
Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe zur Deaktivie-
rung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Po-
lyadditionsprodukten.

DE 199 28 675 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Salzen der Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe, d. h. auch deren komplexierter Kationen zur Deaktivierung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und/oder zur Reduzierung des Gehaltes an primären Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und/oder zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere nach Feuchtwärmealterung in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmitteln, Zusatzstoffen, und/oder Hilfsmitteln ist allgemein bekannt.

Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, im Folgenden auch als PUR bezeichnet, hat speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur eine hydrolytische Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur Bildung von primären aromatischen Aminen wie z. B. Toluyldiamin (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder primären aliphatischen Aminen wie beispielsweise Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin.

Wie in Versuchen festgestellt wurde, wird die Aminbildung von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Insbesondere hohe Temperaturen ab 80°C in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit führen zur hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Derartige Bedingungen sind für einige spezielle Anwendungsgebiete von PUR-Weichschaumstoffen von Bedeutung.

Ein weiterer Parameter, der die Bildung primärer Amine signifikant beeinflusst, ist die Art und Menge der verwendeten Katalysatoren. Wie in diversen Experimenten nachgewiesen werden konnte, katalysieren die in Polyurethansystemen enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Treibreaktion notwendigen Katalysatoren, in erheblichem Maße auch die hydrolytische Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit eine ganz entscheidende Voraussetzung für die Hydrolyse der Urethan- und Harnstoffbindungen. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß die Effizienz der Hydrolyse in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators abhängig ist, sowie der Tatsache, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus dem Material herausmigrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminkatalysatoren mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie OH- und NH₂ beschleunigen die Aminbildung durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren in das entstehende PUR-Netzwerk und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil geringerer Geruchs- und Foggproblematik auf, da die Katalysatoren nach der Fertigstellung des PUR-Produktes nicht durch Diffusion entweichen können. Dasselbe gilt für Rezepturen mit Polyolen, die mit primären oder sekundären Aminen als Startmoleküle hergestellt wurden und somit katalytisch aktive Zentren besitzen. Derartige Polyole kommen in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz. Bei Rezepturen mit solchen Bestandteilen, die als Spezialanwendungen besonderen feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, kann die Bildung von primären Aminen als Spaltprodukte nicht ausgeschlossen werden. Bei Schaumstoffen mit Aminkatalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen diese dagegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des Schaumstoffes. Bei solchen Schaumstoffen führen feucht-warme Bedingungen zu wesentlich geringeren Amingehalten.

Um speziell bei solchen PUR-Produkten, die feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, die hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit die Bildung primärer Amine zu vermindern, war es notwendig, Additive zu finden, die die verwendeten Aminkatalysatoren durch Deaktivierung in ihrer Effizienz zur Bindungsspaltung behindern. Die Additive sollten dabei die Schäumreaktion nicht wesentlich beeinflussen.

Als Verbindungen, die den Gehalt an aromatischen Aminen in Polyurethanweichschaumstoffen vermindern, werden gemäß US 4211847, GB 1565124 und DE-A 29 46 625 sterisch gehinderte cycloaliphatische Monoisocyanate und Monothioisocyanate verwendet. Diese Isocyanate reagieren aufgrund ihrer sterischen Hinderung und der verglichen zu aromatischen Isocyanaten geringeren Reaktivität während der Schäumreaktion nur in geringem Umfang ab, so daß nach Beendigung der Schäumreaktion freies Isocyanat zur Reaktion mit gegebenenfalls vorhandenen aromatischen Aminen zur Verfügung steht. Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die genannten Verbindungen relativ teuer und speziell die beiden zuletzt genannten Verbindungen trotz ihrer sterischen Hinderung zumindest teilweise auch an der Urethanisierungsreaktion beteiligt werden und nicht erst nach der Schäumreaktion mit gebildetem aromatischem Amin reagieren. Zudem neigen diese Isocyanate aufgrund ihres geringen Dampfdrucks dazu, aus dem fertigen Schaum herauszumigrieren und stellen somit eine weitere Gesundheitsgefahr durch Auftreten von freiem Isocyanat dar.

DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten zur Herstellung von Polyurethan-schaumstoffen, die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Salze von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten werden hierin als Katalysatoren für die NCO/Wasser-Reaktion verwendet. In einem Nebensatz wird beschrieben, daß die Verbindungen aufgrund des Vorliegens von olefinischen Doppelbindungen in Nachbarschaft zu den Carboxylatgruppen zur Addition von Aminogruppen, die während der langsamen Schaumalterung entstehen, befähigt sind. Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihre katalytische Wirkung, die zu einer Beeinträchtigung der Schäumreaktion führt. Die katalytische Wirkung von Additiven zur Reduzierung der Amingehalte in fertigen PUR-Schäumen ist jedoch nicht erwünscht, da dies wie oben beschrieben zu einer weiteren und beschleunigten Bildung primärer Amine führt.

In der WO96/23826 wird die Darstellung von steifen thermoplastischen Polyurethanen mit verbesserter "melt strength" durch Zugabe eines deaktivierbaren Metall-Katalysators und der Zugabe eines Deaktivators für den deaktivierten Metall-Katalysator, um die Spaltung von Urethanbindungen zu unterdrücken, beschrieben. Eine Verbesserung der Hydrolysestabilität und damit der Alterung wird nicht beschrieben. Bei den genannten Katalysatoren handelt es sich um

Zinnverbindungen, die über Deaktivatoren wie Säuren, speziell auf Phosphorbasis, antioxidante Metall-Deaktivatoren wie gehinderte phenolische Polyanime, phenolische Hydrazine oder phenolische Oxime deaktiviert werden. Über eine Deaktivierung von tertiären Aminkatalysatoren wird in diesem Dokument nicht berichtet. Der Deaktivator wird bevorzugt in gekapselter Form eingesetzt und muß in einem aufwendigen technischen Verfahren hergestellt werden. Wünschenswert wäre der einfache Zusatz von Additiven in die Isocyanat- oder Polyolkomponente.

Der Einsatz von Metallsalzen insbesondere als Katalysatoren in Polyurethanen ist allgemein bekannt und in den Schriften DE-A 13 00 281, DE-A 24 34 185 und US 3 450 648 beschrieben. Die DE-A 27 31 925 beschreibt Komplexe aus Aminen und Metallen zur Verbesserung des Flammenschutzes.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, aminische Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, zu deaktivieren und damit die Bildung primärer Amine, insbesondere primärer aromatischer Amine, in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zu vermindern. Es sollten somit Additive erfunden werden, die in der Lage sind, den Gehalt an primären, bevorzugt primären aromatischen Aminen insbesondere in PUR-Weichschäumen zu reduzieren.

Diese Aufgabe konnte durch die Verwendung der eingangs beschriebenen Salze der Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe, im folgenden auch allgemein als Metallsalze bezeichnet, gelöst werden. Unter dem Begriff "Salze der Metalle" bzw. "Metallsalze" sind auch die Kationen der erfindungsgemäßen Metalle in komplexierter Form zu verstehen und damit Gegenstand der beanspruchten technischen Lehre. Die erfindungsgemäßen Metallsalze werden bevorzugt bereits in den allgemein bekannten Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, bevorzugt Polyurethane, die gegebenenfalls Isocyanurat und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können, besonders bevorzugt Polyurethanweichschäumen, eingesetzt.

Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes der Metallsalze wird erreicht, daß die Metallionen mit tertiären Aminen, die als Katalysatoren bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte verwendet werden, Komplexe bilden und die tertiären Amine ihre katalytische Aktivität im Komplex mit den Metallen nicht mehr entfalten können, d. h. blockiert sind. Da die komplexierten Aminkatalysatoren in den fettigen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nicht mehr befähigt sind, die eingangs geschilderte hydrolytische Rückspaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen zu katalysieren, wird durch die erfindungsgemäßen Metallsalze sowohl einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften insbesondere unter feuchtwarmer Belastung als auch der Bildung von primären Aminen, insbesondere primären aromatischen Aminen, beispielsweise 2,2', 2,4', und/oder 4,4'-MDA und/oder 2,4- und/oder 2,6-TDA entgegengewirkt. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Metallsalze durch Komplexierung mit primären Aminen, beispielsweise primären aromatischen Aminen diese an einer Migration oder Extraktion aus dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt hindern. Auch die aminischen Katalysatoren werden durch eine derartige Komplexierung an einer Migration oder Extraktion aus dem Produkt gehindert, was sich in einem verbesserten Foggingverhalten der Schaumstoffe äußert. Darüber hinaus können die Metallsalze als Oxidationskatalysatoren wirken und einen oxidativen Abbau gegebenenfalls gebildeter aromatischer Amine beschleunigen.

Als erfindungsgemäße Verbindungen können allgemein bekannte Salze der Metalle, beispielsweise Salze von anorganischen und/oder organischen Säuren, z. B. Mineralsäuren, der dargestellten Nebengruppen verwendet werden, beispielsweise Salze der folgenden Metalle: Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Ag, Pd, und Rh, bevorzugt Cu-, Ni- und/oder Fe-Salze, wobei die Metalle jegliche stabile Oxidationsstufe aufweisen können.

Als Anion in den Metallsalzen können allgemein übliche Anionen vorliegen, beispielsweise Chlorid, Sulfat, Nitrat und/oder Carboxylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Des weiteren können Salze komplexierter Kationen derselben Metalle mit bekannten Liganden wie z. B. Monoalkylamine, Alkylendiamine, Phenantrolin, Acetylaceton, aromatische Phosphane wie Triphenylphosphan, aliphatische Phosphane wie Tributylphosphan, Salicylaldehyd und/oder 1,4-Diazabutadienderivate zum Einsatz, wobei bevorzugt keine tertiären Amine als Liganden verwendet werden. Beispielsweise kommen als Metallsalze bzw. derer komplexierter Kationen folgende Verbindungen in Frage: Cu(II)-sulfat, Cu(II)-chlorid, Ni(II)-sulfat, Co(II)-chlorid, Cu(II)-naphthenat, Fe(II)-chlorid, Cu(I)-chlorid, Fe(III)-chlorid, Cu(II)-acetat-Ethylendiamin-komplex, Fe(II)-Phenantrolinkomplex (unter dem Begriff Ferroin allgemein als Redoxindikator bekannt), Cu(I)-nitratobistriphenylphosphankomplex, [Glyoxal-bis(cyclohexylimin)]chloro-Kupfer(I)-komplex.

Zentralatom und Ligand des Metall-Ligand-Komplexes sind bevorzugt so zu wählen, daß das Zentralatom des Komplexes mit primären aromatischen Aminen bzw. tertiären aliphatischen Aminen Komplexe bilden bzw. deren Oxidation katalysieren kann. Bevorzugt ist der Komplex zwischen MDA und/oder TDA bzw. den aminischen Katalysatoren und dem Metallkation der eingesetzten Komplexe stabiler, d. h. die Dissoziationskonstante größer, als dies für das eingesetzte Metallkation der Fall ist.

Bevorzugt werden Cu(II)-sulfat, Ni(II)-sulfat, Cu(II)-acetat, Fe(II)-Phenantrolinkomplex, Cu(II)-Acetat-Ethylendiaminkomplex, Cu(II)-Soligen, Cu(II)-naphthenat und/oder Cu(I)-nitratobistriphenylphosphankomplex als Metallsalz verwendet.

Die erfindungsgemäßen Metallsalze werden zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nach allgemein bekannten Verfahren durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln verwendet. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellige, weiche, halb-harte oder harte Polyurethanschäume, thermoplastische Polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Metallsalze hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Metallsalze in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanweichschäumen, beispielsweise Polsterungen für Möbel und Teppiche oder Matratzen, insbesondere Krankenhausmatratzen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein.

Zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Metallsalze bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe aus den Metallsalzen und den gegenüber Isocyanaten reaktiven Ver-

bindungen eingesetzt.

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden nachfolgend beispielhaft beschrieben.

Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen organischen Isocyanate, bevorzugt multifunktionelle, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie 1,12-Dodecan-diisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 1,4-tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z. B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus TODI und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifiziertes 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylen-diisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxy-ethylen-glykole, -tri- und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Mischungen aus NDI und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanatgruppen enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z. B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z. B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegebenfalls gemischt werden.

Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, NDI, Hexamethylen-diisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat eingesetzt, wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10 000, verwendet. Bewährt haben sich z. B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.

Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.

Die Polyetherpolyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

Als Polyetherpolyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyetherpolyole, vorzugsweise Pfropfpolyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

Die Polyetherpolyole können ebenso wie die Polyesterpolyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropfpolyetherpolyolen oder Polyesterpolyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen und/oder Polycarbonaten gemischt werden.

Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhaarschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternden Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die

zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2 und keine Vernetzungsmittel.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z. B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diöle und/oder Triöle mit Molekulargewichten von 60 bis < 500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diöle mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, α -, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triöle, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethyldiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-(3-Aminopropyl)imidazol, N-(3-Aminopropyl)-2-Methylimidazol, 1-(2-Hydroxyethyl)imidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-(2-Hydroxyethyl)imidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin und/oder 2,2'-Dipiparazindiisopropylether, Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck I übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Dibutyl-zinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.

Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z. B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wässer in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen genannt.

Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

Gegebenenfalls hat es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanatgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Mischungen geschäumte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise geschäumte Polyurethane- und/oder Polyisocyanurate hergestellt.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die Metallsalze können in der A- und/oder in der B-Komponente beziehungsweise in den Bestandteilen dieser Komponenten verwendet werden, bevorzugt in der Isocyanatkomponente.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Beispiele

Um Bedingungen, wie sie bei oben erwähnten Spezialanwendungen vorkommen können, zu simulieren, wurde mit Proben nachfolgend genannter Weichschäumstoffe eine Feuchtwärmealterung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Probewürfel der zu testenden Schäumstoffe mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90% rel. Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden im Klimaschrank gealtert. Unter diesen Bedingungen kann es zu einer hydrolytischen Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit zur Bildung primärer aromatischer Amine kommen. Das gebildete Amin wurde anschließend mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Methode extrahiert. Hierzu wurde der Schaum mit 10 ml. Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10 mal ausgequetscht. Die Essigsäure wurde bei zusammengedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wurde zwei mal wiederholt und der Meßkolben I wurde bis zur Meßmarke mit Essigsäure aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA/TDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion bestimmt. Die in der Tabelle angegebenen MDA/TDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA/TDA im PUR-Schäumstoff.

Beispiel 1

Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes, nachfolgend als Vergleichssystem 1 bezeichnet, durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 354 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 × 40 × 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

A-Komponente

97 Teile eines Polyols mit der Hydroxylzahl (OHZ) von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem Ethylenoxid (EO)/ Propylenoxid (PO)-Verhältnis von 14/86,
3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO-Verhältnis von 30/70,
3,31 Teile Wasser,
0,8 Teile Aminopropylimidazol,
0,6 Teile Lupragen® N 107, OHZ: 421 (BASF Aktiengesellschaft),
0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt).

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50% und einem Gemisch von 2,4'-MDI und 4,4'-MDI im Verhältnis 1 : 1 mit einem Anteil von 50%.

Dieses System beinhaltet als einbaubare Katalysatoren Aminopropylimidazol und Lupragen® N 107 (BASF Aktiengesellschaft). Es wurde ausgewählt, um die besondere Wirksamkeit der zugesetzten Additive bei PUR-Rezepturen mit einbaufähigen Katalysatoren und katalytisch aktiven Spacerpolyolen zu verdeutlichen.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Vergleichssystem 1 o.L.	< 1	< 1	5,3	67,4	5,5
Vergleichssystem 1 m.L.	397	687	7,6	57,7	4,4

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 2

Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 1, mit dem Unterschied, daß in dem Wasseranteil der Polyol-Komponente zusätzlich 0,52 Gew.-Teile Cu(II)-sulfat gelöst wurden.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 1 o.L.	< 1	< 1	5,7	66,7	4,9
Testsystem 1 m.L.	57	135	7,7	59,4	4,3

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 3

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 2, mit dem Unterschied, daß in dem Wasseranteil der A-Komponente zusätzlich 1 Gew.-Teil Ni(II)-sulfat gelöst wurden.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]
Testsystem 2 o.L.	< 1	< 1
Testsystem 2 m.L.	73	176

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 4

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 3, mit dem Unterschied, daß die Polyol-Komponente zusätzlich 4,26 Gew.-Teile einer Lösung eines Cu(II)-acetat-Ethylendiaminkomplexes (22,3 Gew.-% in Wasser) enthält.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]
Testsystem 3 o.L.	< 1	< 1	5,5	65,0
Testsystem 3 m.L.	24	57	5,6	60,9

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 5

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 4, mit dem Unterschied, daß die Polyol-Komponente zusätzlich 0,05 Gew.-Teile einer Lösung von Fe(II)-Phenanthrolin (w = 1,73 Gew.-% in Wasser) enthält.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]
Testsystem 4 o.L.	< 1	< 1	4,5	67,3
Testsystem 4 m.L.	42	97	5,1	61,9

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 6

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 5, mit dem Unterschied, daß der A-Komponente zusätzlich 2,7 Gew.-Teile Cu(II)-Soligen; d. h. Cu(II)-Naphthenat (8 Gew.-% in Terpentinersatz), (Fa. Borchers) zugegeben wurden.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]
Testsystem 5 o.L.	< 1	< 1
Testsystem 5 m.L.	39	106

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 7

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 6, mit dem Unterschied, daß in der Polyol-Komponente zusätzlich 2,05 Gew.-Teile Cu(I)-nitratobistriphenylphosphankomplex fein dispergiert wurden.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 6 o.L.	< 1	< 1	4,4	67,5	4,7
Testsystem 6 m.L.	73	163	7,5	60,1	3,9

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 8

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes, nachfolgend als Vergleichssystem 2 bezeichnet, durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 354 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 × 40 × 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

A-Komponente

97 Teile eines Polyols mit der Hydroxylzahl (OHZ) von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2, 3 und einem Ethylenoxid (EO)/Propylenoxid (PO)-Verhältnis von 14/86,
 3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42 mg KOH/g, eine mittlere Funktionalität von 3 und einem PO/EO-Verhältnis von 30/70,
 3,31 Teile Wasser,
 0,22 Teile Diazabicyclo[2.2.2]octan,
 0,14 Teile Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft),
 0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt).

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50% und einem Gemisch aus 2,4'-MDI und 4,4'-MDI im Verhältnis 1 : 1 mit einem Anteil von 50%.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Vergleichssystem 2 o.L.	< 1	< 1	4,4	67,1	5,0
Vergleichssystem 2 m.L.	32	78	5,4	62,1	4,4

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 9

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 8), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 7, mit dem Unterschied, daß die Polyolkomponente 4,26 Gew.-Teile einer Lösung eines Cu(II)-acetat-Ethylendiaminkomplexes (22,3 Gew.-% in Wasser) enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 7 o.L.	< 1	< 1	4,3	65,2	4,6
Testsystem 7 m.L.	8	22	4,1	63,3	4,3

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 10

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 8), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 8 mit dem Unterschied, daß die Polyolkomponente 0105 Gew.-Teile einer Lösung von Fe(II)-Phenanthrolin (1,73 Gew.-% in Wasser) enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 8 o.L.	< 1	< 1	4,5	67,1	4,4
Testsystem 8 m.L.	8	22	3,8	66,5	4,4

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 11

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 8), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 9, mit dem Unterschied, daß in der Polyol-Komponente zusätzlich 2,05 Gew.-Teile Cu(I)-nitratobistriphenylphosphankomplex fein dispergiert wurden.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 9 o.L.	< 1	< 1	3,2	68,5	5,3
Testsystem 9 m.L.	22	59	5,1	63,5	4,6

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Bei den in den Tabellen der Beispiele angegebenen Abkürzungen handelt es sich im folgenden um:

4,4'-MDA: 4,4'-Diaminodiphenylmethan

2,4'-MDA: 2,4'-Diaminodiphenylmethan

DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN 53572

RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573

Stauchhärte: gemessen nach DIN 53577 bei 40% Verformung des Formkörpers

Diskussion der Ergebnisse

Wie die MDA-Gehalte in den angegebenen Testsystemen zeigen, führt der Zusatz von Schwermetallsalzen zu deutlich reduzierten MDA-Gehalten verglichen zu den beiden Vergleichssystemen ohne Zusatz von Schwermetallsalzen, indem die Schwermetallsalze zu einer Deaktivierung der vorhandenen tertiären Aminkatalysatoren beitragen. Da der katalytisch aktive Stickstoff durch Ausbildung eines Amin-Metallkomplexes nunmehr blockiert ist, ist seine Aktivität gegenüber der Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen signifikant vermindert. Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen

Schwermetallsalze werden folglich deutlich weniger Urethan- und Harnstoffbindungen gespalten und somit auch weniger primäre aromatische Amine gebildet. Dies äußert sich nicht nur in wesentlich geringeren Mengen an extrahierbaren aromatischen Aminen, sondern auch in einem deutlich geringeren Verlust der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe (Testsysteme) nach Feucht-Wärmelagerung. Wie die Tabellen weiter zeigen, ist in den Testsystemen verglichen zu den beiden Vergleichssystemen ein deutlich geringerer Abfall der Härte und der Rückprallelastizität nach der Feucht-Wärmelagerung zu verzeichnen. Auch die Druckverformungsreste halten sich auf einem wesentlich niedrigeren Niveau. Die zugesetzten Schwermetallsalze eignen sich demnach in hervorragenderweise als Stabilisatoren gegen eine hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit gegen die Bildung primärer Amine als Spaltprodukte in Polyurethanprodukten. Zudem sind die zugesetzten Schwermetallsalze dazu befähigt, Komplexe mit bereits gebildeten primären Aminen zu bilden, so daß diese in komplexierter und damit nicht extrahierbarer Form in der Schaumstoffmatrix vorliegen. Ein weiterer Vorteil, der bei Betrachtung der Beispiele deutlich wird, ist die Verbesserung der Druckverformungsreste und der Rückprallelastizität bereits vor der Feucht-Wärmelagerung. Die verwendeten Schwermetallsalze eignen sich neben ihrer Funktion als Hydrolysestabilisatoren auch als Additive zur Herstellung von Additiven mit verbessertem Druckverformungsrest (geringere DVR-Werte im fertigen Schaumstoff) und erhöhter Rückprallelastizität.

Patentansprüche

1. Verwendung von Salzen der Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe zur Deaktivierung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
2. Verwendung von Salzen der Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe zur Reduzierung des Gehaltes an primären Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
3. Verwendung von Salzen der Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
4. Verwendung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 in Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
5. Verwendung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 in Polyurethanweichschaumstoffen.
6. Verwendung von Cu-, Ni-, Co-, Fe-, und/oder Zn-Salzen gemäß Anspruch 1, 2 oder 3.
7. Verwendung von Cu-, Ni-, Co-, Fe-, und/oder Zn-Salzen, in denen das Metallion komplexiert vorliegt, gemäß Anspruch 1, 2 oder 3.
8. Verwendung von Cu(II)-sulfat, Ni(II)-sulfat, Cu(II)-acetat, Fe(II)-Phenantrolinkomplex, Cu(II)-Acetat-Ethylen-diaminkomplex, Cu(II)-naphthenat und/oder Cu(I)-nitratobis(phenylphosphankomplex) gemäß Anspruch 1, 2 oder 3.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.